


ACETAL POLYMER COMPOSITION HAVING IMPROVED IMPACT STRENGTH

Patent number: JP62036451
Publication date: 1987-02-17
Inventor: RAJIYARU EMU KUSUMUGAA; KAARU EI AMONDO
Applicant: CELANESE CORP
Classification:
- international: **C08L59/02; C08L75/04; C08L59/00; C08L75/00; (IPC1-7): C08L51/00; C08L59/00; C08L75/04**
- european: C08L59/02
Application number: JP19860185375 19860808
Priority number(s): US19850765014 19850809

Also published as:

 **US4665126 (A1)**

Report a data error here

Abstract not available for JP62036451

Abstract of corresponding document: **US4665126**

The invention relates to acetal polymer molding compositions having improved impact strength and containing lower amounts than the acetal polymer of a thermoplastic polyurethane, e.g. a polyether- or polyester- based polyurethane, and a multiphase composite interpolymers, e.g. comprising an elastomeric acrylic phase onto which is grafted a rigid thermoplastic polymeric phase. The composition is preferably blended at a shear rate of less than about 5000 sec-1.

· Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-36451

⑮ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑯ 公開 昭和62年(1987)2月17日
 C 08 L 59/00 LMP 8016-4J
 //(C 08 L 59/00
 75:04
 51:00) 6681-4J 審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)

⑰ 発明の名称 改良された衝撃強度を持つアセタールポリマー組成物

⑱ 特 願 昭61-185375

⑲ 出 願 昭61(1986)8月8日

優先権主張 ⑳ 1985年8月9日㉑ 米国(US)㉒ 765014

㉓ 発 明 者 ラジャル エム クス アメリカ合衆国ニュージャージー州 リビングストン ガ
 ムガー ーニット テラス 16
 ㉔ 発 明 者 カール エイ アモン アメリカ合衆国ニュージャージー州 バークレイ ハイッ
 ド レナブ レーン 121
 ㉕ 出 願 人 セラニーズ コーポレ アメリカ合衆国ニューヨーク州 ニューヨークアベニュー
 ーション オブ ザ アメリカズ 1211
 ㉖ 代 理 人 弁理士 斉藤 武彦 外1名

明 細 書

1. [発 明 の 名 称]

改良された衝撃強度を持つアセタール ポリマー 組成
 物

2. [特 許 請 求 の 範 囲]

1. 多量のアセタールポリマーおよびアセタールポリマー
 より少量の熱可塑性ポリウレタンおよび多相複合インター
 ポリマーより成ることを特徴とする改良された衝撃強度を
 もつ組成物。

2. 上記ポリウレタンが

- (i) 4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、
 (ii) 約1500乃至約3000の分子量をもつポリオキシ
 テトラメチレングリコール、および
 (iii) 炭素原子2乃至約6をもつ脂肪族直鎖ジオール、ヒド
 ロキシノンのビス(2-ヒドロキシ-エチル)エーテル、

およびレゾルシノールのビス(2-ヒドロキシ-エチル)

エーテルより成る群からえられた少なくとも1のジオー
 ルエキステンダー、

の反応生成物であり、上記ジオール エキステンダー は反
 応混合物中に上記ポリオキシテトラメチレングリコール当
 量当たり約0.5乃至約2.5当量の量で使われ、また上記フェ
 ニル イソシアネート は 反応混合物中、イソシアネート基
 対全ヒドロキシ基比率が約1.0:1.0乃至約1.08:1.0
 の範囲内である量で使われる特許請求の範囲第1項に記載
 の組成物。

3. 上記多相複合インターポリマーが

(A) C₁~C₈アルキル アクリレート約7.5乃至99.8重量
 部、複数の付加重合性反応性基をもちそのすべてが実質
 的に同じ反応速度で重合するポリエチレン性不飽和モノ
 マーである架橋用モノマー0.1乃至5重量部および複数

の付加重合性反応性基をもち、中の少なくとも1が上記反応性基の少なくとも他の1と実質的にちがつた反応速度で重合するポリエチレン性不飽和モノマーであるグラフト結合用モノマー0.5乃至5重量%より成るモノマー系から重合した第1弾性相約2.5乃至9.5重量%および

(B) 上記弾性相の存在で重合した最終硬質熱可塑性相約7.5乃至5重量%

より成る特許請求の範囲第1項に記載の組成物。

4. 全組成物重量を基準として上記熱可塑性ポリウレタンは約4乃至30重量%の量でありまた上記多相複合インターポリマーは1乃至10重量%の量でありかつ

(A) C_1-C_8 アルキル アクリレート約7.5乃至9.9.8重量%、複数の付加重合性反応性基をもちそのすべてが実質的に同一反応速度で重合するポリエチレン性不飽和モノマーである架橋用モノマー0.1乃至5重量%、および複

第1段階は上記インターポリマーの約6.0乃至9.5重量%を有しまた上記第1段階はブチル アクリレート9.5乃至9.9.8重量%、架橋剤としてのブチレンジアクリレートを0.1乃至2.5重量%、グラフト結合剤としてのアリルメタクリレート又はジアリルマレエートを0.1乃至2.5重量%有するモノマー系から重合されまた上記最終段階は約6.0乃至10.0重量%のメチルメタクリレートから重合される特許請求の範囲第3項に記載の組成物。

8. 約5000/秒以下のすり速度をもつアセタールポリマーをそれより少量の熱可塑性ポリウレタンおよび多相複合インターポリマーと混合することを特徴とするアセタールポリマーの衝撃強度改良法。

9. 上記ポリウレタンが

(i) 4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)、

(ii) 約1500乃至約3000の分子量をもつポリオキシ

数の付加重合性反応性基をもちその少なくとも1が上記反応性基の少なくとも他の1と実質的にちがつた重合速度で重合するポリエチレン性不飽和モノマーであるグラフト結合用モノマー0.1乃至5重量%より成るモノマー系から重合した第1弾性相約2.5乃至9.5重量%、および

(B) 上記弾性相の存在において重合した最終硬質熱可塑性相約7.5乃至5重量%

より成る特許請求の範囲第2項に記載の組成物。

5. 全組成物重量を基準として上記ポリウレタンが約5乃至20重量%の量でありまた上記多相複合インターポリマーが約5乃至約10重量%の量である特許請求の範囲第4項に記載の組成物。

6. 上記ジオール鎖エクステンダーが1,4-ブタンジオールである特許請求の範囲第2項に記載の組成物。

7. 上記多相複合インターポリマーは2段階のみより成り、

テトラメチレングリコール、および

(iii) 炭素原子2乃至約6をもつ脂肪族直鎖ジオール、ヒドロキノンのビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル、およびレゾルシノールのビス(2-ヒドロキシエチル)エーテルより成る群からえられた少なくとも1のジオールエクステンダー

の反応生成物である特許請求の範囲第8項に記載の方法。

10. 上記多相複合インターポリマーが

(A) C_1-C_8 アルキル アクリレート約7.5乃至9.9.8重量%、複数の付加重合性反応性基をもちそのすべてが実質的に同じ反応速度で重合するポリエチレン性不飽和モノマーである架橋用モノマー0.1乃至5重量%および複数の付加重合性反応性基をもちその少なくとも1が上記反応性基の少なくとも他の1と実質的にちがつた重合速度で重合するポリエチレン性不飽和モノマーであるグラフト結

合用モノマー 0.5 乃至 5 重量%より成るモノマー系から重合させた第 1 弾性相約 2.5 乃至 9.5 重量%、および (B) 上記弾性相の存在において重合させた最終硬質熱可塑性相約 7.5 乃至 5 重量%より成る特許請求の範囲第 8 項に記載の方法。

3. [発 明 の 詳 細 な 説 明]

本発明は改善された衝撃強度をもつ アセタール ポリマー組成物に関する。

本発明の背景

アセタール ポリマー より成る成形用組成物は永年にわたり商業的に使われている。これらは広範な最終用途、例えばバンパーやインストルメントパネルの様な自動車用途、バルブシャワー装置、フラッシュ タンク 部品、蛇口とパイプ接ぎ手の様な水道工事用途、ねじまわし取付具の様な道具部品および迅速沸とう電気やかん、衣服ハンガーおよび

との混練による衝撃強度向上法を公表している。この特許は参考のためここに加えておく。

カーターの米国特許第 4,179,479 号は熱可塑性ポリウレタン 40 乃至 99%、ポリオキシメチレンでもよい熱可塑性ポリマー 1 乃至 60%および加工助剤としてのアクリル系ポリマー 0.5 乃至 10%からなるポリマーブレンドを公表している。この全記述は参考としてここに加えておく。このブレンドはより均質な熔融物と向上した高温金属リリースと潤滑性を与えると述べられている。

アセタール ポリマー の 衝撃強度改良に上記ポリマー添加剤が一般に便利であるが、普通の添加剤使用でえられるよりも大きな改良が更に望ましい。アセタールポリマーと混合する添加剤含量を増すことなく衝撃強度を改良できれば特に望ましい。

発明の概要

び橋の様な家庭と個人用品に用途がある。

アセタール ポリマー は その広い商業用途に適當である非常によい物理的特性をもつ。しかしある成形用途、例えば自動車外部車体部品については、成形した物品に普通の衝撃強度より高い強度を与える成形用組成物が非常に望ましいのである。

1984年6月29日出願の米国特許出願番号第 625,954号においてドルガルらはアセタール ポリマー とある弾性ポリウレタンの混合物より成る改良された衝撃強度をもつ成形用組成物を発表している。この特許は参考のためここに加えておく。特にこの明細書は低温、即ち -20°F 又はそれ以下の温度における改良された衝撃強度をもつ組成物を発表している。

フアーンハムらの米国特許第 4,096,202 号はポリ(アルキレン テレフタレート)の多相複合インター ポリマー

本発明に従えばアセタール ポリマー の 衝撃強度は、アセタール ポリマー より少量の熱可塑性ポリウレタンおよび架橋した弾性アクリル系第 1 相とそれにグラフトした重合した硬質熱可塑性最終相より成る多相複合インターポリマーを アセタール ポリマー に混合することによつて改良される。えられる組成物は意外にも本発明組成物中の 2 つの添加剤の合計重量と等しい量の多相複合インターポリマー又は熱可塑性ポリウレタンのいずれかを含むアセタールポリマーよりもずっと優れた衝撃強度をもつことが判明した。

アセタール ポリマー は オキシメチレン ホモポリマー、例えばホルムアルデヒドの又は (例えば米国特許第 3,170,896 号に開示のように) アシル化又はエステル化反応により末端キャップしたヘミフォーマル基をもつホルムアルデヒド源として働らく化合物、例えばトリオキサン、のホ

モノマーでもよい。しかしアセタールモノマーはホルムアルデヒド源、例えばトリオキサンの様な環状ホルムアルデヒドモノマーと0.1乃至15モルパーセントの少なくとも2つの隣接炭素原子をもつ環状エーテルの共重合によつて製造されたオキシメチレンコポリマーであることが好ましい。この種のコポリマーはウオーリングらの米国特許第3,027,352号に記載されている。このコポリマーは約0.4乃至15モルパーセントの $-O-R-$ 単位(但しRは互いに直接結合している小なとも2の炭素原子をもつ2価基でありまた2原子価間の鎖中にある。R基中に置換基がありうるがこれは不活性である)間に介在する約85乃至約99.9モルパーセントのオキシメチレン($-OCH_2$)単位をもつ少なくとも1の鎖をもつと記載できる。好ましいコポリマーはトリオキシとジオキソラン又はエチレンオキサイドとのコポリマーの様なオキシメチレンとオキシエチ

クロヘキサン-1,4-ジオール、および2-ジメチル-4-ジメチル-シクロブタン-1,3-ジオールのジグリシジルエーテルがあるが、ブタンジオールジグリシジルエーテルが最も好ましい。2官能性化合物は例えば全モノマー重量を基準として0.1乃至10%の範囲で使用できる。前記出願第625,924号に開示された種々のターポリマーを含むターポリマーはこの分野で知られたコポリマー製造と同じ方法を用いて製造できる。

ポリマー類に炭素-炭素結合をもつオキシメチレンコポリマーを使つてポリマーをクラークの米国特許第3,318,848号およびオグデンの同第3,418,280号に記載の溶液加水分解又は米国特許第3,174,948号および第3,219,623号に記載の溶液加水分解を行なつて予め安定化できる。

例えば米国特許第3,103,499号および3,240,753

レン基でできたものである。

アセタールモノマーにはまた例えばホルムアルデヒド源として働らく化合物、例えばトリオキサンおよびオキシメチレンコポリマーの製造に使われる様な環状エーテルおよび(又は)環状アセタールをエチレンジグリシド、ジグリシジルエーテルおよびグリシド2モルとホルムアルデヒド1モルのジエーテル、ジオキサン又はトリオキサン、グリシド2モルと炭素原子2乃至8、好ましくは2乃至4をもつ脂肪族ジオール又は炭素原子4乃至8をもつ環状脂肪族ジオール1モルのジエーテルの様な2官能性化合物である第3モノマーと反応させて製造されるターポリマーがある。

適当する2官能性化合物の例にはエチレングリコール、1,4-ブタン-ジオール、1,3-ブタンジオール、シクロブタン-1,3-ジオール、1,2-プロパン-ジオール、シ

号に記載のビスフェノール型、エステル型又はヒンダードフェノール型添加剤と酸化防止剤、例えば米国特許第3,313,767号と3,314,918号に記載の様な多分酸/ホルムアルデヒド除去剤として働らくアミジン安定剤、核形成剤、UVスクリーンおよび吸収剤、ポリアミド、金属石鹸、ガラス、タルク、白雲母および金雲母の様な強化剤および充填材、エチレン-ビニルアセテート(EVA)ポリマーの様な本発明に不可欠なもの以外の重合体物質およびアセタールポリマーと相溶性の着色顔料、例えばアゾ染料およびカルシウムサルファイド-カルシウムセレンアイド赤および"マーカジウム"赤の様な赤顔料、フタロシアニンブルーの様な青顔料、クロムオキサライドグリーンのような緑顔料、チタンオキサライド白の様な白顔料およびカーボンブラックの様な黒顔料を含む種々の他の添加剤もこの分野でよく知られたとおりアセタールポリマー組成物に含ま

せることができる。

熱可塑性ポリウレタンはこの分野で使われ一般に知られているものでよい。

本発明に有用な好ましい熱可塑性ポリウレタンはジイソシアネート、ポリエステル又はポリエーテル、と鎖伸長剤とから製造されたものがある。この熱可塑性ポリウレタンは実質的に線状でありまた熱可塑性加工特性を保つものである。

本発明の成形用組成物に使われるポリエーテル系ポリウレタンの好ましい種類は

- (i) 4,4'-メチレンビス(フェニル イソシアネート)、
- (ii) 約1500乃至約3000の分子量をもつポリオキシテトラメチレン グリコール、および
- (iii) 炭素原子2乃至約6をもつ脂肪族直鎖ジオール、ヒドロキノンのビス(2-ヒドロキシ-エチル)エーテル、

“炭素原子2乃至約6をもつ脂肪族直鎖ジオール”とは式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ (但し n は2乃至約6とする) をもちOH基を分けている脂肪族鎖に分岐がないジオールを意味する。これらにはエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオールおよび1,6-ヘキサンジオールがある。

好ましいジオールエクステンダーは1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールおよびヒドロキノンのビス(2-ヒドロキシ-エチル)エーテルであり、1,4-ブタンジオールが最も好ましい。

ポリウレタン反応媒質に使われるポリオキシテトラメチレングリコールとジオールエクステンダーの比率はグリコール当量当りジオールエクステンダー約0.5乃至約2.5当量である。当量比は約1乃至約2がよい。ポリオキシテトラメチレングリコールが約2000の分子量をもつ場合、

レゾルシノールのビス(2-ヒドロキシ-エチル)エーテルより成る群からえられたジオールエクステンダーおよびこの様なエクステンダー2又はそれ以上の混合物の反応生成物である。

この種のポリエーテル系のポリウレタンは前記米国出願番号第625,954号に開示されている。

ポリオキシテトラメチレングリコールは約2000乃至約2900の分子量をもつとよい。本発明で使うポリオキシテトラメチレン グリコールの分子量は数平均分子量である。上記の分子量範囲内のポリオキシテトラメチレングリコールを使う他により低い又はより高い分子量をもつポリオキシテトラメチレン グリコールを他の分子量のポリオキシテトラメチレン グリコールと混合することも本発明の範囲内であるので、最終ブレンドの分子量は上記特定の分子量範囲内にあるのである。

また特にジオールが脂肪族直鎖ジオールである場合この比率はグリコール当量当りジオールエクステンダー約1.2乃至約1.6当量であると最もよい。ヒドロキノン又はレゾルシノールエクステンダーを用いた場合当量比は上記の好ましい範囲より低くてよく、例えばグリコール当量当り伸長剤約0.5当量位低くてよい。

前記ポリエーテル系のポリウレタン製造用の反応方法に係らず、ヒドロキシル成分(即ちポリオキシテトラメチレングリコールとジオールエクステンダー)とジイソシアネートはイソシアネート当量又は基対ヒドロキシル当量又は基(グリコール プラス ジョール エクステンダー)の全体比が約1:1乃至約1.08:1、好ましくは約1.02:1.0乃至約1.07:1.0の範囲内である様に使われる。イソシアネート(NCO)基対全ヒドロキシル(OH)基の最も好ましい比は約1.03:1.0乃至約1.06:1.0であ

る。

本明細書と特許請求の範囲におけるポリウレタン製造に
関し使われる当量は反応体のヒドロキシルとイソシアネー
ト基に基づいている。

本発明のアセタールポリマー成形用組成物に使用する特
に好ましいポリエーテル系の熱可塑性ポリウレタンは分子
量約2000をもつポリオキシテトラメチレングリコール
1.0当量を1,4-ブタンジオール1.5当量および4,4'-メ
チレンビス(フェニルイソシアネート)2.63当量と反応させて製造
される。このポリウレタンは アップ ジョン社から商品名[®] ベ
レタンX0157-75A[®]で市販されており、シンシナ
チミラクロン ケミカルズ社の商品名[®] アドヴァワックス
280[®]で市販されているN,N'-ビスステアールアミド(潤
滑剤)0.25重量%およびチバ・ガイギー社の商品名[®] イ
ルガノックス1010[®]として市販されているテトラキス

ブレポリマーに変えておく方法がある。一段法は本発明の
熱可塑性ポリエーテル系ポリウレタン製造の好ましい方法
である。最も好ましい態様においてポリウレタンは米国特
許第3,642,964号に記載の様な連続一段法によつて製
造される。

一段法(連続一段法を含む)では反応体はどんな順序で
もよい混合される。ポリオキシテトラメチレングリコール
と ジオール エキステンダーを予め混合し単一成分として
反応液に加えるとよく、他の主成分はジイソシアネート
(又は使用した場合準ブレポリマー)である。反応体の混合と
反応はこの分野に普通のどんな方法や装置によつてもでき
る。個々の成分又は反応体は普通の方法を用いて、例えば
ベンゼン、トルエン等を用いる共沸蒸留によつて、又は使
用圧力における水の沸点以上の温度で減圧のもとで加熱し
て、外部からの水分の存在を実質的になくするとよい。当

[メチレン-3-(3,3,3-トリフルオロ-2-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(酸化防止剤)
0.25重量%と混合される。添加剤の重量%はポリウレタ
ン反応体の全重量基準である。

本発明に使用しうるポリエーテル系ポリウレタンは熱可
塑性ポリウレタンの合成に普通使われる方法で製造できる。
この方法の例は米国特許第3,493,634号、第4,169,
196号、第4,202,957号、および第3,642,964
号に記載されている。この方法にはすべての反応体を同時
に加える一段法と第1工程でイソシアネートをポリオキシ
テトラメチレングリコールと反応させて生成したイソシア
ネート末端をもつブレポリマーを次にジオールエキステン
ダーと反応させるブレポリマー法がある。一段法にまたポ
リウレタン生成反応を行なう前グリコールの極少量(当量
基準約10%以下)と反応させてジイソシアネートを準-

業者はよく知っているとおり水はジイソシアネートとのポ
リウレタン反応およびえられるポリウレタンを妨げる。故
に水分は低い程度望ましく、一般に全反応体の0.1重量%以
下、好ましくは0.05重量%又はそれ以下が好ましい。

一段パッチ法において加熱したヒドロキシル成分は単独
で又は他のものと共にいづれかによつてポリウレタン反応
のおこる前残留水分、含まれている空気又は他ガス泡を除
去するため脱気するとよい。この脱気は各成分が泡を発生
しない様な圧力に下げて好ましく行なえる。一般にこの脱
気は約85乃至約110℃において約1乃至約3時間行な
う。脱気中ヒドロキシル成分を攪拌するとよい。脱気した
ヒドロキシル成分は次いで約60℃のジイソシアネート
(又は使用した場合準ブレポリマー)と混合される。えら
れた脱気混合物は攪拌しながら反応させられて熱可塑性ポ
リウレタンとなる。ポリウレタン反応は発熱反応である。

反応温度は一般に約80乃至200℃又はそれ以上である。

えられたポリウレタンは次いで適当な金型又は押出装置に移され約20乃至約115℃の温度で硬化させられる。硬化時間は硬化温度と特定組成によつて変る。必要な時間は実験で決定できる。一般に本発明のポリエーテル系のポリウレタンは一段パッチ法を用いた場合約100℃において約1時間また約20乃至約23℃において24時間で硬化できる。

本発明のポリウレタン組成物製造に使う反応混合物に触媒を加えることは時には好ましいが本質的なことではない。イソシアネートと反応性水素含有化合物の反応を接触するにこの分野で普通に使われるどんな触媒もこの目的に使用できる。例えばサウンダーらのニューヨーク市インターサイエンス社の1963年 Polyurethanes, Chemistry

N,N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、等がある。触媒使用量は一般にポリウレタン反応体の全重量基準として約0.002乃至約2.0重量%である。

ポリエーテル系の熱可塑性ポリウレタンが余り好ましくないプレポリマー法で製造されるとき、ジイソシアネートとポリオキシテトラメチレングリコール(全体又は一部)は必要ならばイソシアネート末端をもつプレポリマーを生成する予備段階で上記触媒の存在で反応させられる。このプレポリマー製造に使われるジイソシアネートとグリコールの割合は上記の範囲を成す。ジイソシアネートとグリコールはプレポリマー生成が行なわれる前上記方法を用いて外部水分の存在を実質的になくされる。プレポリマー製造は普通の方法により窒素ガスの様な不活性ガスのもとで約70乃至約130℃の温度で行なわれる。かく生成された

and Technology 1部228-232ページ;ブリテンらの J. Applied Polymer Science, 4, 207-211(196)を参照されたい。この触媒にはビスマス、鉛、錫、鉄、アンチモン、ウラン、カドミウム、コバルト、トリウム、アルミニウム、水銀、亜鉛、ニッケル、セリウム、モリブデン、バナジウム、銅、マンガン、およびジルコニウムの有機と無機酸塩および有機金属誘導体並びにホスフィンと第3級有機アミンがある。代表的な有機錫触媒はスタナス オクトエート、スタナス オレエート、ジブチルチンジオクトエート、ジブチルチンジルアレート等である。代表的第3級有機アミン触媒はトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルエチレンジアミン、N-メチル-モルフォリン、N-エチル-モルフォリン、N,N,N',N'-テトラメチルグアニジン、N,N,

プレポリマーは次いで望む時にエキステンダージオール(および第1段階でジイソシアネートと反応しなかつたポリオキシテトラメチレングリコールがあればそのバランス)と反応させて本発明の弾性ポリウレタンを生成する。この反応は一段法について上記した反応温度の範囲内で好適に行なわれる。一般にプレポリマーとジオールエキステンダー(好ましくは上記のとおり脱気した)は上記一段法のとおり混合され必要温度範囲内に加熱された後適当金型、押出機等に移されかつ硬化される。

本発明に使われるポリエーテル系の熱可塑性ポリウレタンは約-40℃以下、好ましくは約-60℃以下のクラッシュ-ベルグ係数(Tf)を特徴とする。ポリウレタンのTg(ガラス転移温度)は本質的に同一温度である。ポリエーテル系のポリウレタンは例えば95A又はそれ以下のショアA硬度と100,000以上の重量平均分子量をもつ。

本発明に使われる熱可塑性ポリエステル系のポリウレタンは

- (i) 4,4'-メチレンビス(フェニル イソシアネート) ;
 - (ii) アジピン酸と少なくとも1の第1ヒドロキシル基をもつグリコールのポリエステル ; および
 - (iii) ジオール鎖エクステンダー、
- の反応生成物である。

ポリエステル系のポリウレタンの前記種類は例えば米国特許第4,179,479号に開示されている。この特許は参考として本明細書に加えておく。

この種のポリウレタンのポリエステル先駆物質の製造にはアジピン酸を適当に少なくとも1の第1ヒドロキシル基をもつグリコール又はその混合物と縮合させるのである。酸価約0.5乃至約2.0となつたとき縮合を中止させる。反応中に生成した水は同時に又はあとで除去して最終水分量約

なジオール鎖エクステンダーはみな使用できる。例えばエチレン グリコール、プロピレン グリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ブテンジオール、ブテンジオール、キシレン グリコール、アミレン グリコール、1,4-フェニレン-ビス-(ヒドロキシ エチル エーテル)、1,3-フェニレン-ビス-(ヒドロキシエチル エーテル)、ビス-(ヒドロキシ-メチル-シクロヘキサン)、ヘキサンジオール、チオジグリコール等がある。

本発明に使用しうる熱可塑性ポリエステル系のポリウレタンは例えば米国特許第3,214,411号および第4,179,479号に開示された方法で製造できる。この1の方法でポリエステル、ジイソシアネートおよび鎖伸長剤(エクステンダー)を別々に約60乃至約135℃の温度に加熱した後ポリエステルと鎖エクステンダーを実質的に同時にジイソシアネートと混合する。好ましい態様ではそれぞれ予

0.01乃至約0.02%、または約0.01乃至0.05%とする。

適当なグリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ビス-(ヒドロキシメチルシクロヘキサン)、1,4-ブタンジオール、エチレングリコール、2,2-ジメチルプロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール等がアジピン酸との反応に使用できる。グリコールの他に約1%までの少量の3価アルコール、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール等がグリコールと共に使用できる。えられるヒドロキシル ポリエステルは少なくとも約600の分子量、約25乃至約190、好ましくは約40乃至約60の水酸基価、約0.5乃至約2の酸価および0.01乃至約0.2%の含水量をもつ。

イソシアネート基と反応する活性水素含有基をもつ適当

め加熱しておいた鎖エクステンダーとポリエステルの先づ混合した後その混合物を加熱したジイソシアネートと混合する。この方法はエクステンダーとポリエステルがジイソシアネート添加前に反応しないしまたジイソシアネートとの迅速混合ができるという理由で好ましい。ポリエステル、鎖エクステンダーおよびジイソシアネートの混合は3成分を短時間でよく混合できる様な攪拌機付きの様な混合機を用いて好ましく行なうことができる。物質が余りに粘くなり初めたならば温度を下げるか又はポリエステル100重量部基準約0.001乃至約0.050重量部の少量のくえん酸等を加えて反応速度を下げるかいつれかを行なうことが好ましい。もちろん反応速度増加のため米国特許第2,620,516号、第2,621,166号および第2,729,618号に記載のとりの第3アミンなどの様な適当な触媒を反応混合物に添加できる。混合完了後反応混合物を約60℃乃

至約135℃の温度に保たれた熱面上に又は台又はコンベヤー上に導いて板状に固める。それはなお熱可塑性をもち容易にとり出して望む粒径に粉碎できる。容易に物質を高熱板、台、コンベヤーその他の表面から取出すことができるため、一体よりも数片で出せる様板又は他の物理的形態をまだその軟らかなうち切断し又は割れ目を入れてもよい。物質が硬くなると工業的に知られた粉碎機、切断機などによつて容易に小さくできるが、切断はむづかしくなるから反応混合物がまだ軟らかなうちにこの切断又は割れ目を入れることはうまくできる。

反応混合物が反応して切断、破砕又は粉碎に適する硬生成物となつた後それは室温に冷却される。この物質は次いで数週間貯えられるか又はアセタールポリマーおよび多相複合インターポリマーと直ちに混合して本発明の組成物を生成するかいづれかである。本発明に便利なポリウレ

ーは約7.5乃至9.9重量%の C_1-C_8 アルキルアクリレート、0.1乃至0.5重量%の架橋用モノマーおよび0.1乃至5重量%のグラフト結合用モノマーより成るモノマー組成物の重合により製造された約10℃以下の T_g をもつアクリル系ゴムコアである。この種のポリマー用の好ましいアルキルアクリレートはブチルアクリレートである。

架橋用モノマーはすべて実質的に同じ反応速度で重合する多数の付加重合性反応性基をもつポリエチレン性不飽和モノマーである。適当な架橋用モノマーにはブチレンジアクリレートおよびブチレンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の様なポリオールのアクリル系又はメタクリル系エステル；ジ-およびトリ-ビニルベンゼン、ビニルアクリレートおよびメタクリレートがある。好ましい架橋用モノマーはブチレンジアクリレートである。

タンはショアー硬度(STM D2240)において“A”スケールで約70と“D”スケールで60の間であれば最もよい。

必要ならば本発明の熱可塑性ポリウレタンは製造の適当段階においてまたアセタールポリマー又は多相複合インターポリマーと混合する前にそれに顔料、増量剤、潤滑剤、安定剤、酸化防止剤、着色剤、難燃剤などの様な弾性ポリウレタンと共に普通使われる添加剤を加えることができる。

多相複合インターポリマーは約2.5乃至9.5重量%の第1弾性相と約7.5乃至5重量%の最終硬(final rigid)熱可塑性相より成る。1又は2以上の中間相は任意である。例えば約7.0乃至10.0重量%重合した中段階のステレンを加えてもよい。

種々の架橋した弾性ポリマーが多相複合インターポリマーの第1段階として使われる。適当な1の第1段階ポリマ

グラフト結合用モノマーは多数の付加重合性反応性基をもち少くもその1は上記基の少なくも他の1と実質的にちがつた重合速度で重合する様なポリエチレン性不飽和モノマーである。グラフト結合用モノマーの作用は弾性相において、特に重合の後半段階で、またしたがって弾性粒子の表面で又はその近くで弾性相に不飽和の残留量を与えることにある。硬い熱可塑性相があつてエラストマー表面で重合するときはグラフト結合用モノマーにより助けられた残留不飽和付加重合性反応性基はあとの反応に関係するので硬質相の少なくも1部はエラストマー表面に化学的に結合する。有効なグラフト結合用モノマーの間にはエチレン性不飽和酸のアリルエステル、例えばアリルアクリレート、アリル酸マレエート、アリル酸フマレートおよびアリル酸イタコネートの様なアリル基含有モノマーがある。次に好ましいものは重合性不飽和をもたないポリカルボン酸のジ

アリルエステルである。好ましいフット結合用モノマーはアリルメタクリレートおよびジアリルマレエートである。

第1段ポリマーの他の適当種は例えば約50乃至85重量%のブタジエン、約5乃至約25重量%のステレンおよび約10乃至30重量%のメチルメタクリレートより成るモノマー混合物の重合により製造された“MBS”ポリマーである。ブタジエン重合の性質によりこのポリマーは弾性をえてそれを保つためこの分野でよく知られた方法によりポリマーを容易に架橋され易くする残留不飽和をもつ。架橋後でさえこのポリマーは前記したとおりそれをグラフト結合させて最終硬質熱可塑性相にすることができる幾らかの不飽和をまだもつ。

最終段階は全 T_g が少なくとも20℃である限り C_1-C_{16} アルキルメタクリレート、ステレン、アクリロニトリル、アリル アクリレート、アリル メタクリレート、ジアリル

市販品である。

熱可塑性ポリウレタンと多相複合インターポリマーはこの分野の知識ある者には知られた普通の方法でアセタールポリマーと緊密混合しポリマーマトリックス全体に粒子の実質的均一分散をさせることができる。混合又は配合において使用したすり速度（シエア レート）は5000/秒以下とするべきである。好ましい混合方法は約190乃至200℃においてジョンソン2 $\frac{1}{2}$ インチ単一スクリーユ押出機を使用してできる。この押出機のすり速度範囲は約0〜3000/秒である。高剪断混合は多相インターポリマーの球形粒子構造を破壊した望む衝撃改良と加工性がえられないのでこの方法に有害であるとわかっている。

最終成型用組成物中の熱可塑性ポリウレタンと多相複合インターポリマーの量はそれらがアセタールポリマー量よりも少ない限り広く変えうる。例えば組成物はその重量

メタクリレート等よりモノマー系から重合できる。最終段階モノマー系は少なくとも50重量%が C_1-C_6 アルキルアクリレートであるといふ。最終段階ポリマーがポリオキシメチレンを分解し易い部分、例えば酸部分を含まないと更に好ましい。

最も好ましいインターポリマーは2段階のみをもつ。第1段階インターポリマー約60乃至90重量%は95乃至99.8重量%のブチルアクリレート、架橋剤として0.1乃至2.5重量%のブチレンジアクリレートおよびグラフト結合用モノマーとして0.1乃至2.5重量%のアリルメタクリレート又はジアリルマレエートより成るモノマー系から重合させられる。最終段階インターポリマーは約5乃至40重量%のメチルメタクリレートから重合させられる。最も好ましい多相複合インターポリマーはこの型のもので、アクリロイドKM-330といわれローム アンド ハース社

を基準としてアセタールポリマー約60乃至95重量%、好ましくは約70乃至90重量%、熱可塑性ポリウレタン約4乃至30重量%、好ましくは約5乃至20重量%；および多相複合インターポリマー約1乃至10重量%、好ましくは約5乃至10重量%より成るものでよい。

本発明の組成物はアセタールポリマーに適當すると知られたすべての成形用途に使用できる。しかし組成物は特に高衝撃強度が重要なもの、例えばバンパーの様な外部自動車部品、他部品としばしば接触するギヤの様な機械部品、道具箱などの用途に特に好ましい。

次の実施例は更に本発明を例証するものである。

対照実施例A

本実施例はアセタールポリマーの衝撃強度を向上させる添加物をなにも含まない典型的なアセタールポリマーの衝撃強度を示すものである。

反復単位- OCH_2 -基約9重量%とモノマー単位約2重量%をもつトリオキサン-エチレン オキサイド コポリマーである アセタール ポリマー を式 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ をもつエチレン オキサイド から生成した。本明細書に前記したとおりまたウオーリングらの前記米国特許第3,027,352号に更に詳記されているとおりアセタールポリマーを製造しポリマー鎖末端を加水分解し安定化した。

アセタール ポリマー は約75%の結晶化度、約35,000の数平均分子量、約1.3の固有粘度(I.V. アルファピネン2重量%を含むp-クロロフェノール中0.1重量%溶液とし60℃で測定)、165℃の融点、および10分当り約259のメルト インデックス(ASTM D1238-82による)をもつていた。

アセタール ポリマー はまた安定剤パッケージとして商品名イルガノックス259として テバ ガイギー社市販の

に熱可塑性ポリウレタンの標準量添加による衝撃強度への影響を示すものである。

使用したアセタール ポリマー は対照実施例Aの組成物であり、また熱可塑性ポリウレタンは分子量約2000をもつポリオキシ テトラメチレン グリコール1当量をシンシナチ ミラクロン ケミカル社からアドヴァックス280の名で市販されているN,N'-エチレン ビスステアル アミド(滑剤)0.25重量%と テバ ガイギー社からイルガノックス1010の名で市販のテトラキス[メチレン 3-(3'5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(酸化防止剤)0.25重量%を混合した1.5当量の1,4-ブタンジオールおよび2.63当量の4,4'-メチレンビス(フェニル イソシアネート)と反応させて製造したポリエーテル系のポリウレタンであつた。添加剤の重量%はポリウレタン反応体の全重量を基準とし

酸化防止剤1,6-ヘキサメチレン ビス-(3'5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシヒドロキシナメート)0.5重量%、熱安定剤シアノグアニジン0.1重量%および商品名アクラワックスCとしてグリコ ケミカル社市販の金型滑剤N,N'-エチレン ビスステアルアミド 0.2重量%も含んでいた。このアセタール ポリマー 組成物はセラニーズ社からセルコンM25-04の名で市販されている。

アセタール ポリマー 組成物は全体390°Fの温度、395°Fのノズル温度および10,000-13,000 psigの注入圧で操作する8オンスリード射出成形機を用いて2× $\frac{1}{8}$ インチの板に成形した。この板は標準ガードナー衝撃試験器を用いたガードナー衝撃強度が12インチ・ポンドであつた。

対照実施例B

本実施例は対照実施例Aのアセタール ポリマー 組成物

ている。このポリウレタン組成物の例は アップジョン カンパニーからベレタンXO157-75Aの名で市販されている。

アセタール ポリマー 組成物とポリウレタン組成物の乾燥混合物は全組成物重量基準で10重量%のポリウレタンを入れて生成した。混合物は2× $\frac{1}{2}$ インチジョンソン単一スクリー押出機中で60RPMの速度と29インチH₂Oの圧力を用いて熔融混合して対照実施例Aの方法により2× $\frac{1}{8}$ インチ板を成形した。組成物は120インチ・ポンドのガードナー衝撃強度をもつていた。

対照実施例C

本実施例は対照実施例Aのアセタールポリマー組成物に多相複合インターポリマーの標準量添加による衝撃強度への影響を示すものである。

使用したアセタールポリマーは対照実施例Aの組成物で

であつた。多相複合インターポリマーは米国特許第4,096,202号によつて製造されローム アンド ハース社からアクリロイドKM-330の名でえられた粒径10乃至100ミクロンをもつものであつた。

対照実施例Bの方法によつて行なつた但し組成物はポリウレタンの代りに全組成物重量を基準に10重量%の多相複合インターポリマーを含んでいた。組成物のガードナー衝撃強度は120インチ・ポンドであつた。

実施例 1

本実施例は本発明のもとの熱可塑性ポリウレタンと多相複合インターポリマーの両方を加えることによつて2添加物合計量に等しい各添加物を単独に加えてえられる衝撃強度の改良に比べて予期しない改良がえられる本発明の組成物を示している。

対照実施例BとCの方法を行なつた、但し組成物が最終

アセタールポリマーはエチレン オキサイド / トリオキサン / ブタンジオール ジグリシジル エーテルそれぞれを約2.0重量%、97.95重量%および0.05重量%含み、不安定末端基を除去するためこの分野で知られた方法で加水分解し、また酸化防止剤として、イルガノックス259・0.5重量%と熱安定剤としてシアノグアニジン0.1重量%を加えた成形性ターポリマーであつた。

対照実施例Aの方法によるポリマー組成物のガードナー衝撃強さは30インチ・ポンドであつた。

対照実施例E

本実施例は対照実施例Dのアセタールポリマー組成物に標準量の熱可塑性ポリウレタン添加の衝撃強度への影響を示すものである。

対照実施例Bの方法を同じポリウレタンと対照実施例Dのアセタール組成物を用いて行なつた。組成物のガードナ

的に対照実施例Aにアセタールポリマー組成物90重量%、対照実施例Bに記載の熱可塑性ポリウレタン5重量%および対照実施例C記載の多相複合インターポリマー5重量%より成る様に対照実施例B組成物50重量%と対照実施例C50重量%を混合して組成物を製造した。組成物のガードナー衝撃強度は144であつた。

実施例1の結果を対照実施例A、BおよびCの結果と比較すれば上記熱可塑性ポリウレタン又は多相複合インターポリマーを使用するとアセタールポリマーの実質的衝撃強度改良となるが、添加物を各々別個に用いた量と同じ2添加物合計量（この場合全組成物の10重量%）を用いると更に大きな改良がえられることがわかる。

対照実施例D

本実施例は衝撃強度改良のための添加剤を全く加えない他のアセタールポリマーの衝撃強度を示している。

衝撃強度は30インチ・ポンドであつた。

対照実施例F

本実施例は対照実施例Dのアセタールポリマー組成物に多相複合インターポリマーの標準量添加の衝撃強度への影響を示すものである。

対照実施例Cの方法を同じ多相複合インターポリマーと対照実施例Dのアセタールポリマーを用いて行なつた。組成物のガードナー衝撃強度は30インチ・ポンドであつた。

実施例 2

本実施例は対照実施例Dのアセタールポリマーを含む本発明組成物を示し、熱可塑性ポリウレタンと多相複合インターポリマーの両方添加のこのポリマーの衝撃強度への影響をこれらの添加ポリマーの各々を単独添加した場合に比べて示している。

最終組成物が熱可塑性ポリ（エー）ンと多相複合インターポリマーを各5重量%含む様に对照実施例Eの組成物50重量%と对照実施例F50重量%を用いて実施例1の方法を行なつた。この組成物のガードナー衝撃値は90インチ・ポンドであつた。

実施例2と对照実施例D、EおよびFの結果の比較はポリウレタンと多相複合インターポリマーの添加は对照実施例Dの非変性アセタールポリマー組成物衝撃強度の3倍増加となつたが、アセタールポリマーの衝撃強度向上を目的とした添加物含量を同じとする様これら添加物両方を使用すれば予想しなかつたのに個々の添加物単独使用でえられる高衝撃強度の更に3倍の強度となつたことを示している。

実施例1と2のポリエーテル主体のポリウレタンをモーベイケミカル社の商品“デキシン591AR”として市販のポリエステル主体のポリウレタンに代えたポリ（エ

チレン、テトラメチ（エー）アジペート）を4,4'-メチレンビス（フェニル イソシアネート）と鎖エクステンダーとして1,4-ブタンジオールと反応させてえた場合同様の結果がえられている。

本発明組成物は衝撃強度改良のほかにまた優秀な落着線強度、紫外線と化学的抵抗性および加工性をもつのである。

特許出願人 セラニーズ コーポレーション

代理人 弁理士 齊 藤 武 彦
川 瀬 良 治

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.